

FLAME-RETARDED, CONDUCTIVE POLYPHENYLENE ETHER-BASED COMPOSITIONS**Patent number:** JP6502684T**Publication date:** 1994-03-24**Inventor:****Applicant:****Classification:****- International:**

C08K3/00; C08K5/523; C08K7/04; C08K7/14;
C08K9/02; C08K3/00; C08K5/00; C08K7/00; C08K9/00;
(IPC1-7): C08L71/12; B29C45/00; C08J3/12; C08J3/20;
C08J5/04; C08J9/06; C08K3/04; C08K3/40;
C08K5/5317; C08K7/06; C08K7/14; C08L25/00;
C08L85/02

- european:

C08K3/00P5; C08K5/523; C08K7/04; C08K7/14;
C08K9/02

Application number: JP19920504352T 19920807**Priority number(s):** WO1992US06597 19920807; US19910743849
19910812**Also published as:**

WO9304119 (A1)
EP0552355 (A1)
EP0552355 (B1)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP6502684T

Abstract of corresponding document: **WO9304119**

Improved polyphenylene ether-based compositions are described, which also contain polystyrene; selected amounts of glass fibers and inorganic nonfibrous agents such as clay or mica; carbon fibers or metal-coated graphite fibers; and certain diphosphate- or polyphosphate-based flame retardant compositions. The compositions, which can be injection-molded, exhibit excellent electrical dissipation characteristics, as well as excellent flame retardancy (without cracking or "juicing"); heat distortion temperature characteristics; tensile yield; and flexural modulus. Specific methods for preparing such compositions also contribute to their enhanced performance. Furthermore, the compositions may be foamed.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide**BEST AVAILABLE COPY**

Flame-retardant, conductive polyphenylene polyether-based compsns. - contg. polystyrene, fillers, conductive carbon fibres and a phosphate-based flame retardant

Patent Assignee: GENERAL ELECTRIC CO

Inventors: BALFOUR K G; HELLSTERN-BURNELL A M

Patent Family							
Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
WO 9304119	A1	19930304	WO 92US6597	A	19920807	199311	B
EP 552355	A1	19930728	EP 92917912	A	19920807	199330	
			WO 92US6597	A	19920807		
US 5294654	A	19940315	US 91743849	A	19910812	199411	
			US 932524	A	19930111		
JP 6502684	W	19940324	WO 92US6597	A	19920807	199417	
			JP 93504352	A	19920807		
JP 96022945	B2	19960306	WO 92US6597	A	19920807	199614	
			JP 93504352	A	19920807		
EP 552355	B1	19971229	EP 92917912	A	19920807	199805	
			WO 92US6597	A	19920807		
DE 69223758	E	19980205	DE 623758	A	19920807	199811	
			EP 92917912	A	19920807		
			WO 92US6597	A	19920807		
ES 2111080	T3	19980301	EP 92917912	A	19920807	199815	

Priority Applications (Number Kind Date): US 91743849 A (19910812); US 932524 A (19930111)

Cited Patents: 1. journal ref.; EP 432641 ; JP 3250047; WO 9014386

Patent Details					
Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
WO 9304119	A1	E	31	C08K-013/04	
Designated States (National): JP					
Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL SE					
EP 552355	A1	E	31	C08K-013/04	Based on patent WO 9304119
Designated States (Regional): DE ES FR GB IT NL					
US 5294654	A		8	C08J-005/10	Cont of application US 91743849
JP 6502684	W		10	C08L-071/12	Based on patent WO 9304119

JP 96022945	B2		10	C08L-071/12	Based on patent JP 6502684
					Based on patent WO 9304119
EP 552355	B1	E	20	C08K-013/04	Based on patent WO 9304119
Designated States (Regional): DE ES FR GB IT NL					
DE 69223758	E			C08K-013/04	Based on patent EP 552355
					Based on patent WO 9304119
ES 2111080	T3			C08K-013/04	Based on patent EP 552355

Abstract:

WO 9304119 A

An improved thermoplastic compsn. comprises: (a) polyphenylene ether resin; (b) a polystyrene resin; (c) 3-30 wt.% of total wt. of the compsn. of glass fibres; (d) an effective amt. of an inorganic nonfibrous agent which dimensionally stabilised mouldings or extrusions of the compsn.; (e) 5-15 wt.% of the total wt. of carbon fibres or metal-coated graphite fibres; and (f) 9-22 wt.% of the total wt. of a flame retardant, which comprises a di- or polyphosphate of formula (I), (II) or (III) or a mixt.

In the formulae, R1, R3, R5 = hydrocarbon; R2, R4, R6, R7 = hydrocarbon or hydrocarbonoxy; X1, X2, X3 = H, methyl or halogen; m, r = 1-4; n, p = 1-30.

ADVANTAGE - The injection-mouldable compsn. show excellent conductivity to avoid static build-up and excellent flame retardancy without cracking or "juicing". Articles of the compsn. show a high deg. of dimensional stability, high strength and stiffness, and may replace metal parts.

Dwg.0/0

EP 552355 B

An improved thermoplastic compsn. comprises: (a) polyphenylene ether resin; (b) a polystyrene resin; (c) 3-30 wt.% of total wt. of the compsn. of glass fibres; (d) an effective amt. of an inorganic nonfibrous agent which dimensionally stabilised mouldings or extrusions of the compsn.; (e) 5-15 wt.% of the total wt. of carbon fibres or metal-coated graphite fibres; and (f) 9-22 wt.% of the total wt. of a flame retardant, which comprises a di- or polyphosphate of formula (I), (II) or (III) or a mixt.

In the formulae, R1, R3, R5 = hydrocarbon; R2, R4, R6, R7 = hydrocarbon or hydrocarbonoxy; X1, X2, X3 = H, methyl or halogen; m, r = 1-4; n, p = 1-30.

ADVANTAGE - The injection-mouldable compsn. show excellent conductivity to avoid static build-up and excellent flame retardancy without cracking or "juicing". Articles of the compsn. show a high deg. of dimensional stability, high strength and stiffness, and may replace metal parts.

Dwg.0/0

US 5294654 A

An improved thermoplastic compsn. comprises (a) polyphenylene ether resin; (b) at least one polystyrene resin; (c) 3-30 wt. % glass fibres; (d) an effective amt. of at least one inorganic, nonfibrous agent which dimensionally-stabilizes moulded or extruded parts formed from the compsn.; (e) 5-15 wt. % of a carbon-based material e.g. carbon fibres or metal-coated graphite fibres; and (f) 9.22 wt. %, of a flame retardant compsn. which comprises as a major component a diphosphate or polyphosphate cpd. of formula (I), (II) or (III) or their mixts. R1, R3 and R5 = independently hydrocarbon gp.; R2, R5, R6 and R7 = independently hydrocarbon or hydrocarbonoxy gp.; X1, X2 and X3 = H, methyl, methoxy or halogen; m and r = integers 1-4; and n and p = integers 1-30.

ADVANTAGE - The compsns. have good flame retardancy, electrical dissipation characteristics, heat distortion temp. characteristics, tensile yield and flexural modulus.

Dwg.0/0

Derwent World Patents Index

© 2005 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 9400453

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11)特許出願公表番号

特表平6-502684

第3部門第3区分

(43)公表日 平成6年(1994)3月24日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 8 L 71/12	L Q P	9167-4 J	
B 2 9 C 45/00		7344-4 F	
C 0 8 J 3/12	C E Z A	9268-4 F	
3/20	C E Z Z	9268-4 F	
5/04	C E Z	7310-4 F	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求(全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-504352
 (86)(22)出願日 平成4年(1992)8月7日
 (85)翻訳文提出日 平成5年(1993)4月9日
 (86)国際出願番号 PCT/US92/06597
 (87)国際公開番号 WO93/04119
 (87)国際公開日 平成5年(1993)3月4日
 (31)優先権主張番号 743849
 (32)優先日 1991年8月12日
 (33)優先権主張国 米国(US)
 (81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, SE), JP

(71)出願人 ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ
 アメリカ合衆国、12345、ニューヨーク州、
 スケネクタディ、リバーロード、1番
 (72)発明者 ヘルスターン・バーネル、アン・マリー
 アメリカ合衆国、12309、ニューヨーク州、
 スケネクタディ、レイスリング・ロード、
 8番
 (72)発明者 バルフォア、キム・ジー
 アメリカ合衆国、12306、ニューヨーク州、
 スケネクタディ、クリーブランド・アベニ
 ュー、945番
 (74)代理人 弁理士 生沼 徳二

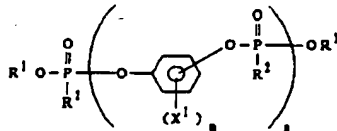
(54)【発明の名称】 難燃化された導電性のポリフェニレンエーテル系組成物

(57)【要約】

ポリフェニレンエーテル系組成物であって、ポリスチレン、ガラス繊維とクレーや雲母のような無機質で非繊維質な物質の選定された量、炭素繊維や金属被覆グラアイト繊維及びある種のジホスフェート系又はポリホスフェート系難燃剤組成物をも含む改良された組成物が記載される。射出成型が可能なその組成物は、優れた電気消散特性並びに優れた難燃性(割れや「ジュウシング(juicing)」無しに)、熱変形温度特性、引っ張り降伏値及び曲げモジュラスを示す。このような組成物の特定な製法がまた性能向上に貢献する。その上、組成物を発泡させてもよい。

請求の範囲

1. a) ポリフェニレンエーテル樹脂、
 - b) 少なくとも一種類のポリスチレン樹脂、
 - c) ガラス繊維を全組成物の重量を基準にして約3乃至約30重量%、
 - d) その組成物からの成型又は押し出し成型部品の寸法を安定させる少なくとも一種類の無機質で非繊維質な物質の有効量、
 - e) 炭素繊維と金属被覆グラファイト繊維から成る群から選ばれる炭素系物質を全組成物の重量を基準にして約5乃至約15重量%、及び
 - f) 次式の一つを持つジホスフェート又はポリホスフェート化合物又はその混合物を主要成分として成る難燃剤組成物を全組成物の重量を基準にして約9乃至約22重量%、
- から成る改良された熱可塑性組成物：



ル、ハイドロカーボンオキシ、或いはハロハイドロカーボンオキシ、但し少なくとも二箇の炭素原子がハロゲンと炭素原子を分離している、であり、各Q²はQ¹に対して定義したように、独立して水素、ハロゲン、一級又は二級の低級アルキル、フェニル、ハロアルキル、ハイドロカーボンオキシ或いはハロハイドロカーボンオキシである。

3. ポリフェニレンエーテルがポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)である請求項2に記載の組成物。

4. ポリフェニレンエーテルが2,6-ジメチルフェノール、2,3,6-トリメチルフェノール及びその混合物から成る群から選ばれるモノマーから誘導される請求項2に記載の組成物。

5. ポリフェニレンエーテル樹脂が全組成物の約35乃至約55重量%を構成する請求項1に記載の組成物。

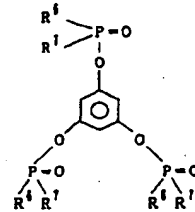
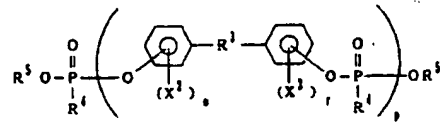
6. ポリフェニレンエーテル樹脂が全組成物の約37乃至約47重量%を構成する請求項5に記載の組成物。

7. ポリスチレン樹脂がホモポリスチレンである請求項1に記載の組成物。

8. ポリスチレン樹脂が全組成物の約15乃至約30重量%を構成する請求項7に記載の組成物。

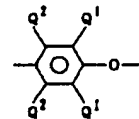
9. ガラスがガラス繊維の形態にある請求項1に記載の組成物。

10. ガラス繊維を約6乃至約25重量%含有する請求項9に記載の組成物。



式中、R¹、R²とR⁵は独立してハイドロカーボンで、R³、R⁴、R⁶とR⁷は独立してハイドロカーボン又はハイドロカーボンオキシで、X¹、X²とX³は水素、メチル、メトキシ又はハロゲンで、mとrは1乃至4の整数で、nとpは1乃至約30の整数である。

2. ポリフェニレンエーテルが式



の構成単位の複数を含んで成る請求項1に記載の組成物であって、式中、各Q¹は独立してハロゲン、一級又は二級の低級アルキル、フェニル、ハロアルキル、アミノアルキ

11. 繊維が少なくとも約3mmの長さを持つ請求項9に記載の組成物。

12. 繊維の平均長さが約3乃至約13mmの範囲内に在る請求項11に記載の組成物。

13. 成分(d)の無機質で非繊維質な物質が、重母、クレイ、ガラスビーズ、ガラスフレークとウォラストナイトから成る群から選ばれる請求項1に記載の組成物。

14. 組成物中に存在する成分(d)の量が、全組成物の約3乃至約12重量%である請求項13に記載の組成物。

15. 成分(e)が約7乃至約10重量%で組成物中に存在する炭素繊維から成る請求項1に記載の組成物。

16. 炭素繊維が少なくとも約3mmの長さを持つ請求項15に記載の組成物。

17. 炭素繊維の長さが約3乃至約13mmの範囲内に在る請求項16に記載の組成物。

18. 成分(e)が金属被覆炭素(グラファイト)繊維から成る請求項1に記載の組成物。

19. 金属がニッケル、銀、金、真ちゅうと銅から成る群から選ばれる請求項18に記載の組成物。

20. 成分(f)のジホスフェート難燃剤が約9乃至約17重量%で存在する請求項1に記載の組成物。

21. ジホスフェート難燃剤化合物がテトラフェニルソルシノールジホスフェート、ハイドロキノンジホスフェート、ビスネオペンテルビペリジニルジホスフェート、テトラフェニルビスフェノール-Aジホスフェート、ビス

フェニール-Aポリホスフェート及びこれらの化合物の任意のものの混合物から成る群から選ばれる請求項1に記載の組成物。

22. 更に、垂れ防止剤、染料、顔料、着色剤、潤滑剤、熱安定剤、紫外線安定剤及び可塑剤から成る群から選ばれる少なくとも一種の添加剤の有効量を含有する請求項1に記載の組成物。

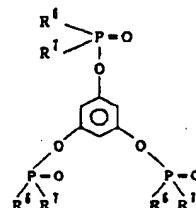
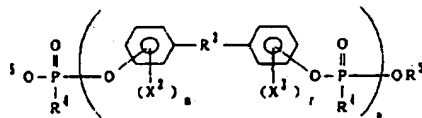
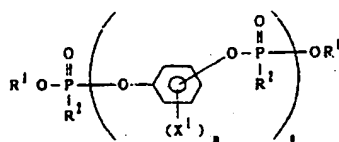
23. 請求項1に記載の組成物を含んで成る発泡物品。

24. 電気消散特性を示す導電性で熱可塑性組成物であって、

- a) ポリフェニレンエーテル樹脂、
- b) 少なくとも一種類のポリスチレン樹脂、
- c) ガラス繊維を全組成物の重量を基準にして約3乃至約30重量%、
- d) その組成物からの成型又は押し出し成型品の寸法を安定させる少なくとも一種類の無機質で非繊維質な物質の有効量、

e) 炭素繊維と金属被覆グラファイト繊維から成る群から選ばれる炭素系物質を全組成物の重量を基準にして約5乃至約15重量%及び

f) 次式の一つを持つジホスフェート又はポリホスフェート化合物又はその混合物を主要成分として成る離解剤組成物を全組成物の重量を基準にして約9乃至約22重量%から成り、



(式中、 R^1 、 R^2 と R^3 は独立してハイドロカーボンで、 R^1 、 R^2 、 R^3 と R^4 は独立してハイドロカーボン又はハイドロカーボンオキシで、 X^1 、 X^2 と X^3 は水素、メチル、メトキシ又はハロゲンで、 m と r は1乃至4の整数で、 n と p は1乃至約30の整数である)、

(i) まずポリフェニレンエーテル樹脂、ポリスチレン樹脂、成分(f)のジホスフェート化合物、及び任意に、成分(d)の寸法安定剤の予備押し出しを行い、ポリフェ

ニレンエーテルのマトリックス中の均一な成分(d)及び(f)の分散体として特徴付けられる熱可塑性ペレットを形成し、次いで

(ii) 工程(i)の生成物を成分(c)のガラス繊維と成分(e)の炭素系物質と共に押し出して、冷却(とペレット化)して、ポリフェニレンエーテルのマトリックス中の均一な成分(c)、(d)、(e)及び(f)の分散体として特徴付けられる熱可塑性ペレットを形成することによって製造される導電性の熱可塑性組成物。

25. 成分(d)の寸法安定剤が押し出し工程(ii)中に添加される請求項24に記載の組成物。

26. 熱可塑性物品として発泡成形された請求項24に記載の組成物。

27. 請求項1に記載の組成物から形成された射出成型物品。

明 細 書

難燃化された導電性のポリフェニレンエーテル系組成物

本発明は一般的には熱可塑性樹脂に関する。更に詳細には、本発明の主眼は、広範囲の優秀な特性で特徴づけられているポリフェニレンエーテル系組成物及びこのような組成物の製法と使用法に関する。

時には「PPE」又はポリフェニレンオキサイド樹脂と言われるポリフェニレンエーテル系樹脂は、引っ張り強度や耐熱性等の数多くの望ましい特性を示してエンジニアリング熱可塑性プラスチックのうち高級とされるクラスである。

他の熱可塑性プラスチック同様、PPE系樹脂は射出成型可能のみならず、軽量であって、多く最終製品で以前に使用されていた金属に代わる魅力的な代替物に継続して成り来した。しかし、これらの製品の多くには電気部品が含まれ、大抵のプラスチックの不利な特性の一つは、それらが電氣的に絶縁性であることである。プラスチックの非導電性が、紙複写機のような成型品表面の静電荷の蓄積に至り得る。

僅く少量であっても、この静電荷は、物品に触れて電荷を蓄積した人が次に接地された物体に接触する時のショック感のような好ましくない効果を生じる。その電荷は上記

の複写機で紙詰まりをも引き起こすことがある。更に、電荷は、約20,000乃至30,000ボルトのレベルまで蓄積されることがあり、可燃性又は爆発性雰囲気におけるスパーク発生や敏感なマイクロ電子機器の破壊的な故障のような更に深刻な問題を引き起こし兼ねない。

PPEのようなプラスチックの電荷を消散させる各種の方法が当業界で知られている。その一つの方法は、プラスチックに導電性充填剤を配合することを含み、実際に物質全体を電気的に伝導性にする。しかし、その組成物が例えば射出成型によって加工された後のプラスチック組成物中に充填剤が非常に均一に分散されていることが多くの場合に極めて重要である。このような均一性の欠如は、成型製品の不十分な導電性をもたらし、次に即座には静電気を消散させない部品となる。

更に、PPEのようなプラスチックから成型された物品に対しては、他に多くの物質上の要求が存在する場合が多い。例えば、その物品は、非常によい難燃性を示さねばならず、この性質を付与するために使用する添加剤は、割れや添加剤の揮発と成型時の物品表面への凝結（時には「プレートアウト」又は「ジュウシング(jeeling)」と言われる）のような従来の難燃剤に関連した他の問題を起こしてはならない。

金属部品の代替に使用される物品は、厳密な許容誤差を要求する場所に使用されるならば、多くの場合に、高度の寸法安定性を示さねばならない。加えて、その物品は、多

くの場合に、高い強度と剛性を持つことを必要とする。

上で述べた望ましい諸特性の全てを同時に示し得る熱可塑性組成物への要求が存在することが明らかである。

発明の要約

上記の要求は、

- ポリフェニレンエーテル樹脂、
- 少なくとも一種類のポリスチレン樹脂、
- ガラス繊維を全組成物の重量を基準にして約3乃至約30重量%、
- その組成物からの成型又は押し出し成型部品の寸法を安定させる少なくとも一種類の無機質で非繊維質な物質 (agst) の有効量、
- 炭素繊維と金属被覆グラファイト繊維から成る群から選ばれる炭素系物質を全組成物の重量を基準にして約5乃至約15重量%及び
- 後述のジホスフェート系又はポリホスフェート系難燃剤を全組成物の重量を基準にして約9乃至約22重量%から成る改良された熱可塑性組成物の発見によって満足させられた。

本明細書中に記載されている組成物は、密で固い物質又は発泡体として成型でき、以下に記載されるように、優れた電氣的及び物理的特性の組み合わせを示す。

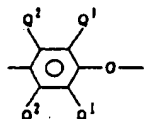
更に本発明は、その範囲内に、ある種の成分をまず予備押し出しし、その予備押し出し物に残りの成分を加えて押し出しすることによって個別の成分の全てが非常に均一な

分散を示して上記の利点に至る熱可塑性ペレットを形成させる方法によって形成された改良された組成物を含む。

発明の詳細な説明

本発明の成分(a)に通ずるPPE樹脂は一般に当業界で知られている。その多くは、いずれも本明細書中に参考文献として取り入れられているアラン・ヘイ(Allan Hay)の米国特許第3,306,874号、第3,306,875号と第3,432,469号、ゲル・スタマトッフ(Gelu Stamatoff)の米国特許第3,257,357号と第3,257,358号、ドウェイン・エム・ホワイト(Dwain M. White)等の米国特許第4,806,602号及びスターリング・ビー・ブラウン(Sterling B. Brown)等の米国特許第4,806,297号に記載されている。

好ましいPPE樹脂は式



の構成単位の複数を含んで成るホモ及びコポリマーであり、式中、各Q¹は独立してハロゲン、一級又は二級の低級アルキル、フェニル、ハロアルキル、アミノアルキル、ハイドロカーボンオキシ、或いはハロハイドロカーボンオキシ、但し少なくとも二級の炭素原子がハロゲンと炭素原子を分離している、であり、各Q²はQ¹に対して定義したよう

に、独立して水素、ハロゲン、一級又は二級の低級アルキル、フェニル、ハロアルキル、ハイドロカーボンオキシ、或いはハロハイドロカーボンオキシである。

適当な一級の低級アルキル基の例は、メチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、イソブチル、n-アミル、イソアミル、2-メチルブチル、n-ヘキシル、2,3-ジメチルブチル、2-,3-又は4-メチルペンチル及び相当するヘプチル基である。二級の低級アルキル基の例は、イソプロピル、sec-ブチル及び3-ペンチルである。好ましくはアルキル基の場合はいずれも分岐状でなくて直鎖状である。最も多くの場合、各Q¹はアルキルかフェニル、特に炭素原子数が1乃至4のアルキルで、各Q²は水素である。

特に好ましいポリフェニレンエーテルは、2,6-ジメチルフェノールから誘導される単位から構成されることになる。ある場合にまた好まれるのは、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールから誘導される単位から構成されるPPEコポリマーである。

本発明はまたその範囲内に、分子量、溶解粘度や衝撃強度のような特性を修正するある部分を含有するPPE樹脂を含める。例えば、その内容の全てが本明細書中に参考文献として取り入れられている1989年5月15日出願の米国出願番号第351,903号、(出願人処理No. RD-19372)のスターリング・ビー・ブラウン等の出願に記載されているように、ビニルモノマーとビニル芳香

族化合物がPPEポリマーにグラフトされてよい。

他の例として、カップリング剤が二個のPPE鎖のヒドロキシ基と反応して更に高分子量のポリマーを作り出している結合されたPPEポリマーも使用可能である。

また、本発明のPPE樹脂は、一般に、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定された約20,000乃至80,000の範囲内の分子量を持つ。

本発明のPPE樹脂は、当業界では既知の方法、例えば適当なモノヒドロキシ芳香族化合物の銅、マンガンをコバルト系の触媒の存在下での酸化的カップリングで製造される。

本発明の好ましい具体例に於いては、PPE樹脂は全組成物の約35乃至約55重量%を構成する。ある種の最終用途に対してPPE含有量の更に好ましい範囲は、約37乃至約47重量%である。

時には、衝撃強度のようなPPE樹脂の各種の特性が、本明細書中に参考文献として取り入れられているブラウン等の米国特許第4,902,753号に記載されているように、樹脂中に見出されるアミノ化合物の或る種のものの除去や不活性化で改良され得る。不活性化のための技術の一つには真空排気を伴うPPE樹脂の押し出しがある。

本発明に於けるポリスチレン樹脂類も周知の技術であって、例えば、「有機ポリマー化学」第二版、第三章、ケー・ジェー・ソーネダース(K. J. Saunders)等、チャプマン・アンド・ホール(Chapman and

である。

ポリスチレン樹脂は通常、全組成物の重量を基準にして約15乃至約30重量%の量で組成物中に存在する。好ましい具体例では、存在するポリスチレンの量は、約17乃至約27重量%である。

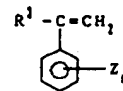
上記のように、本発明は、曲げ強度とモジュラスを大きく増加させ、引っ張り強度をも増加させるガラス繊維を含む。一般には、相対的にソーダフリーであるライム-アルミニウム ホウケイ酸ガラスが好まれる。

ガラス粗糸を使用してもよいが、切断された繊維が好まれる。このような繊維の長さは通常は少なくとも約3mmであって、好ましい長さは、約3乃至約13mmの範囲内にある。(これらの長さは、組成物に配合する前のその物質に基づいている)。繊維の好ましい直径は、約0.002乃至約0.01mmの範囲内にある。ガラス繊維に関する一般的な記述は、本明細書中に参考文献として取り入れられている米国特許第4,226,761号にある。

本発明のガラス繊維の好ましい量は、全組成物の重量を基準にして約3乃至約30重量%の範囲内にある。この範囲内の高めの量が、組成物の最終用途が高めの剛性と強度を要求する場合に通常使用される。或る好ましい実施例では、存在するガラス繊維の量は、約6乃至約25重量%の範囲内にあり、非常に好ましい具体例では約10乃至約20重量%の量のガラス繊維を使用する。

上記のように、本発明は、これらの組成物からの成型又

Hall) 社1988年出版、に記載されている。これらのポリマーは、塊状、懸濁と乳化重合を含む当業界周知の方法で製造される。それらは、多くの場合、式



のモノマーから誘導される構成単位を少なくとも25重量%含み、式中、 R^1 は水素、低級アルキル又はハロゲン、 Z はビニル、ハロゲン又は低級アルキルであって、 p は0乃至5である。

適当なポリスチレン樹脂は、本明細書中に参考文献として取り入れられているジョン・ビー・イエイツ(John B. Yates) IIIに付与された米国特許第4,816,510号に記載されている。これらは、スチレン、クロロスチレンとビニルトルエンのホモポリマー、スチレンとアクリロニトリル、ブタジエン、アルファメチルスチレン、エチルビニルベンゼン、ジビニルベンゼン及び無水マレイン酸で示される一種又はそれ以上のモノマーとのランダムコポリマー並びにゴムがポリブタジエン又はスチレン約98乃至70%とジエンモノマー約2乃至30%のゴムコポリマーである場合にブレンドやグラフトコポリマーから成るゴム変性ポリスチレン(時にはハイインパクトポリスチレン即ちHIPSと書かれる)を含む。本発明の好ましい具体例では、スチレンポリマーはホモポリスチレン

は押し出し製品の寸法を安定化する少なくとも一種類の無機質で非繊維質な物質(成分(d))の有効量を必要とする。成分(d)の使用は、時には苛烈である加工条件(射出成型のような)が採用される場合には極めて重要である。何故ならば、それが存在しないと、組成物の均一な収縮と膨張特性に影響を及ぼすからである。言い換えれば、組成物自身が差別的な金型収縮、即ち成型中に樹脂が樹脂の流れ方向よりも流れに対して横方向に多く縮むという傾向を余儀なくされ得る。

更に、成分(d)が無いと、その樹脂から形成された部品は、成型後に、反る傾向が大きいようである。

成分(d)用の好ましい物質は、雲母、クレイ、ガラスビーズ、ガラスフレークとウォラストナイトである。有効量は、使用される特定の物質によって当然ながら変わるが、一般には、全組成物の重量を基準にして約3乃至約12重量%の範囲内にある。

雲母が成分(d)用に好まれる物質である。色々な形の雲母が適当であり、多くは、文献及び両方とも本明細書中に参考文献として取り入れられている米国特許第4,283,326号と第4,560,715号のような米国特許に記載されている。色々な形の例としては、白雲母、金雲母、黒雲母、非常金雲母と合成雲母があり、中でも金雲母が最も好まれる。更に、雲母は好ましくはアスペクト比約50比乃至100(長さ/厚さ)を持つフレークの形をしている。

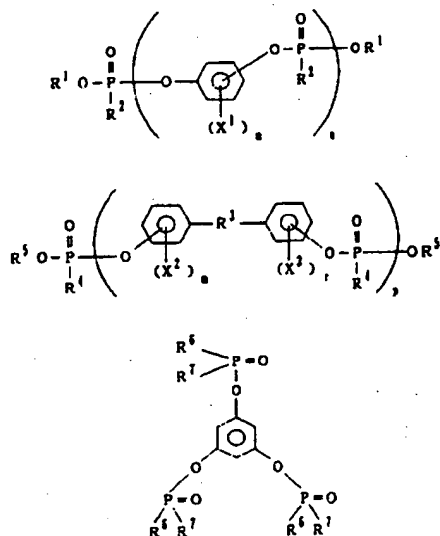
成分(d)用に上記した広い範囲内では、雲母含有量レベルは、好ましくは全組成物の重量を基準にして約5乃至約10重量%の範囲内にある。

上で述べたように、クレーも成分(d)の寸法安定剤として使用してよい。当業界でよく知られているように、多くのタイプのクレー(技術的には水和ケイ酸アルミニウムと言われる)が入手可能であり、本発明には特定のタイプの選択は特に重要ではない。しかし、焼成カオリンと言われるクレーのタイプが本発明に好まれる場合が多い。

本発明に対するクレーの好ましい量は、全組成物の重量を基準にして約10乃至約35重量%の範囲内にある。最も好ましいクレーの量は、全組成物の重量を基準にして約12乃至約22重量%の範囲内にある。

成分(d)用に物質の混合物も意図されており、例えば雲母とクレーの混合物も使用可能である。混合物に於ける夫々特定の作用剤の適当なレベルは、上で述べた寸法安定性の一般概念に基づいて過度の実験を試みる事なく決められ得る。

本発明は成分(e)として、炭素繊維と金属被覆グラファイト繊維から成る群から選ばれる炭素系物質を全組成物の重量を基準にして約5乃至約15重量%含む。これらの物質は、本発明の組成物の電気消散特性に要求される導電性を提供する。大抵の具体例では、殊に全組成物の重量を基準にして約7乃至約10重量%の範囲内のレベルにある炭素繊維が好まれる。



の一つを持つジホスフェート又はポリホスフェート化合物又はその混合物から成る難燃剤であり、式中、 R^1 、 R^2 と R^3 は独立してハイドロカーボンで、 R^2 、 R^4 、 R^5 と R^6 は独立してハイドロカーボン又はハイドロカーボンオキシで、 X^1 、 X^2 と X^3 は水素、メチル、メトキシ又はハロゲンで、 m と r は1乃至4の整数で、 n と p は1乃至約30の整数である。

より好ましい幾つかの具体例では、 R^1 、 R^3 と R^5 は

炭素繊維は通常少なくとも約3mmの長さを持ち、好ましくは約3乃至13mmの範囲内にある。(これらの長さは、熱可塑性組成物に配合する前のその物質に基づいている)。商業的に得られる炭素繊維の例は、レーヨン、各種のビッチ(石油或いはコールタール系)及びポリアクリロニトリルのような前駆体物質の管理された熱分解によって製造された物である。好ましい前駆体はポリアクリロニトリルである。

本発明に適する金属被覆炭素繊維(時には金属被覆グラファイト繊維と言う)は一般によく知られている。繊維を被覆するために使用される金属の例は、ニッケル、銅、金、真鍮と鋼であり、ニッケルが好まれる。ニッケル被覆の厚さは通常約0.4乃至0.6ミクロンである。繊維を被覆する方法も当業界で知られている。

成分(e)用の炭素繊維又はグラファイト繊維の夫々特定のタイプの添加が組成物全体に非直線的関係に従って導電性を付与するかも知れない。しかし、繊維の最適レベルは、単純に組成物への繊維の添加量を逐次増量してその結果として生じる導電性を測定することによって容易に決定し得る。

本発明用の難燃剤は、その主要成分として次式

独立してフェニル又は炭素原子数約1乃至約6の(低級)アルキルで、 R^2 、 R^4 、 R^5 と R^7 は独立してフェニル、炭素原子数約1乃至約6の(低級)アルキル、フェノキシ或いは炭素原子数1乃至約6の(低級)アルコキシである。更に、好ましい幾つかの具体例では、本発明の難燃剤組成物は、その組成物を最終的に分離した際には一般にハロゲン化合物を含んでいない。

難燃剤の記述で使用した「主要成分」と言う用語は、ジホスフェート又はポリホスフェート化合物が(一般には液体である)難燃剤組成物の総重量の約65乃至85%を構成すると言う事実を指す。組成物の残りは、通常その難燃剤の製造時の副産物である各種の他のホスフェートオリゴマーとアイソマーから成る。

難燃剤を製造する方法は当業界で一般に知られていて、例えば、その内容は本明細書中に参考文献として取り入れられているダブリュー・ハーフ、ディー・ヒースとエフ・ホーラプ(W. Half, D. Heath, F. Holub)の英国特許出願第(GB)2043083A号に記載されている。一例として、その化合物はハロゲン化ホスフェート化合物を各種の二価フェノール性又は三価フェノール性化合物と所望の数のホスフェート官能単位が得られるまで反応させ、続いてそのホスフェート化合物をフェノールで封止して製造され得る。フェノール性化合物の例は、レゾルシノール(1,3-ジヒドロキシベンゼン)、ヒドロキノン(1,4-ジヒドロキシベンゼン)、2,

2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(「ビスフェノールA」)のようなジヒドロキシ芳香族化合物及び各種のトリヒドロキシ芳香族化合物である。

その発泡剤製造のための特定の反応条件は、同業者ならば決められる。一般に、フェノール性化合物のハロゲン化ホスフェート化合物に対する比率が反復するフェノール-ホスフェート単位数を決定し、ジヒドロキシ又はトリヒドロキシ芳香族化合物のハロゲン化ホスフェート化合物に対する化学量論的過剰度が大きくなる程、反復単位数は大きい。

上記の式の範疇に入る特定の発泡剤の例は、ビス-ネオペンチルビペリジニルジホスフェート、テトラフェニルビスフェノール-Aジホスフェート、テトラフェニルレゾルシノールジホスフェート、ハイドロキノンジホスフェート、ビスフェノール-Aポリホスフェート及びこれらの化合物の任意のものの混合物である。

上記したように、発泡剤は組成物中に全組成物の重量を基準にして約9乃至約22重量%の量で存在する。好ましい範囲は、約9乃至約17重量%である。

垂れ防止剤、染料、顔料、着色剤、潤滑剤、熱安定剤、紫外線安定剤及び可塑剤のような各種の他の添加剤の有効量も本発明の組成物中に存在してよい。有効性のレベルは、過度の実験を試みる事なく決める事が可能であるが、通常は、各添加剤に付き全組成物の重量を基準にして約0.1乃至約35重量%である。

されていてもよい。

以下の実施例に述べられているように、押し出された組成物(時には「複合体」と言われる)は、非常に均一な電気消滅性並びに割れやプレートアウトの無い非常に良好な燃焼性が決して小さなものではない諸特性の高度に望ましい組み合わせを示す。

本発明の組成物は、本明細書中に記載されている望ましい物理的及び電気的特性をまた保有する発泡物品に成型してもよい。熱可塑性樹脂発泡体を製造する方法は、当業界では周知であり、例えば、そのいずれもが本明細書中に参考文献として取り入れられ得る米国特許第4,920,153号、第4,598,104号、第4,598,101号、第4,598,100号、第4,532,263号、第4,262,052号、第3,994,840号及び第3,725,317号に記載されている。適当な方法はまた「プラスチック フォームス」(Plastics Foams)、クルト・シー・フリッシュとジェイムス・エッチ・ソーングース(Kurt C. Frisch, James H. Saunders)編、第一部及び第二部、マース・デッカー社(Marcel Dekker, Inc., NY)1972乃至1973年出版、に記載されている。例として、ペレットは、アソジカルボンアミド、ナトリウムポリハイドライド、ハイドロセロール或いは重炭酸ナトリウムのような発泡剤と混合され、それから通常の方法で押し出される。同業者は当該技術の一般的な教示に基

本発明の組成物の全てを一掃に押し出し得ると考えられる。しかし、前に述べたように、本発明のもう一つの面は、非常に均一な電気消滅特性を示し、下記に含まれる方法によって形成された改良された導電性熱可塑性組成物である、即ち、

(1) まず成分(a)のポリフェニレンエーテル樹脂、成分(b)のポリスチレン樹脂、成分(f)のポリホスフェート又はジホスフェート化合物、及び任意に、成分(d)の寸法安定剤の予備押し出しを行い、ポリフェニレンエーテルのマトリックス中の均一な成分(d)及び(f)の分散体として特徴付けられる熱可塑性ペレットを形成し、次いで

(11) 工程(i)の生成物を成分(c)のガラス繊維と成分(e)の炭素系物質と共に押し出して、冷却(とペレット化)して、ポリフェニレンエーテルのマトリックス中の均一な成分(c)、(d)、(e)及び(f)の分散体として特徴付けられる熱可塑性ペレットを形成する。

成分(d)は、予備押し出し工程に含まれなければ、押し出し工程で添加できる。更に、潤滑剤のような前記の各種の他の添加剤は、例えば工程(i)或いは(11)で添加可能であるが、通常は工程(i)で添加される。

上に概説した工程に従う限り、押し出しの特定の詳細は特に重要ではない。一般に、単軸スクリュウまたは二軸スクリュウ押し出し機が使用されてよく、押し出し機温度は約100乃至約300℃である。押し出し機は、真空排気

づいて、特定の発泡加工用パラメーターを選定できよう。

更に、本発明の組成物は、例えば「モダン・プラスチック・エンサイクロペディア」(Modern plastics Encyclopedia)89、10月中旬刊行、マグロー・ヒル(McGraw-Hill)社、1989年、264-272ページとそれ以降、に一般的に記載されている既知の射出成型技術によって、多くのタイプの物品に成型可能である。

下記の実施例は本発明の色々な具体例を示す。しかし、その実施例は如何なる意味でも本発明を制限する意図のものではない。全ての部とパーセントは、特に指定のない限りは重量による。

実施例

サンプル2乃至10では、ポリフェニレンエーテル(PPE)樹脂52重量部、ホモポリスチレン(PS)29.3重量部、主要成分としてテトラフェニルレゾルシノールジホスフェート(RDP)を含有する発泡剤組成物11.5重量部とグレード200Kのスズライト雲母7.4重量部を組み合わせ、この組み合わせた物質を、真空二軸スクリュウ押し出し機で予備押し出しをした(バレル温度500乃至520°F、スクリュウ速度150rpm)(サンプル1は予備押し出し段階ではスズライト雲母を含まなかった。このサンプルに対しては、PPEの56重量部、PSの31.5重量部とRDPの12.5重量部を予備押し出して、その後炭素繊維の8重量部、雲母の5重量部

とガラス繊維の10重量部を、サンプル2乃至10の場合同様に、予備押し出し物と共に押し出した)。

こうして得た各サンプル用の物質は、1/8インチのペレットにして、ガラス繊維(オーエンス・コーニング(Owens Corning)497 DB チョップドファイバー)とハーキュルス(Hercules)1805部断炭素繊維と共に表1と2に示されている両者の添加量を用いて押し出し機に加えた。その押し出し機の条件は下記の通りであった: バレルとダイス温度550°F、スクリュウ速度210rpm。こうして得た物質は、冷却し、1/8インチのペレットにして試験片に射出成型した。サンプルA、即ちコントロールは、サンプル1乃至10用の予備押し出しと同じ条件下で加工されたが、ガラス、雲母或いは炭素繊維を含まなかった。

各種の物理的及び電気的試験を試験片で実施した。結果は全て表に大要を示した。

表1

特性	サンプルA*	サンプル1	サンプル2
HDT (F@264psi)	221.0	146.0	146.0
引張り伸び(%)	14.1	4.1	4.2
引張り降伏値(psi)	12400.0	17300.0	17500.0
曲げモジュラス ($\times 1000$) (psi)	436.0	1361.0	1350.0
比重	----	1.21	1.21
UL-94等級(0.125")	V-0	V-0	V-1
炎消え時間	3.1	2.4	5.9
表面抵抗(ohm/sq)			
Voyager		10^7 -- 10^8	10^8
SPシステムSR-7800	10^3	2×10^5	1×10^6
%ガラス		10.2	11.1
%雲母		4.1	5.9
%炭素繊維		5.1	5.9

*対照物

表2

試験例	3	4	5	6	7	8
ガラス	11.7	11.9	11.5	12.2	11.6	12.3
雲母	6.1	6.1	6.1	6.0	6.1	6.1
炭素繊維	0.14	1.01	1.27	0.43	0.22	0.19
表面抵抗(ohm/sq)	10^5	----	10^6	10^5	10^5 -- 10^6	10^5
Voyagerピニオンメーター						
EOS/ESDガイドラインに従うPSシステムSR-7800						
	2×10^3	----	2×10^4	2×10^3	3×10^4	2×10^3
803A型プローブ	----	4.5×10^3	----	----	1.4×10^5	1.4×10^4
ASTM-D257	1×10^5	9×10^5	1×10^6	1×10^6	2×10^6	3×10^5
体積抵抗(ohm-cm)						
ASTM-D257	3×10^5	4×10^5	1×10^6	1×10^6	2×10^6	4×10^5
803A型プローブ	----	----	----	----	1.4×10^5	2×10^4
ASTM-D257区分Bによる抵抗						
	5×10^2	1×10^3	----	1×10^3	7×10^4	1×1
曲げモジュラス(psi)						
*	1.53M	----	1.40M	1.61M	1.43M	1.60M
**	1.77M	1.56M	1.60M	1.74M	1.59M	1.74M
曲げ降伏値(psi)						
*	19200	----	19270	19170	19230	19510
**	22062	23606	22926	22653	23116	22912
* パー寸法: 0.5" \times 5" \times 0.250"						
** パー寸法: 0.5" \times 6" \times 0.125"						

引張り降伏値(psi)

*	19720	----	19700	19320	19030	19900
**	15500	19307	15361	15520	16319	16130

引張りモジュラス(psi)

**	1.10M	1.90M	1.77M	2.10M	1.80M	2.12M
%伸び						
*	3	3	3	3	3	3
**	1.19	1.29	1.2	0.92	1.2	0.90

* パー寸法: 0.5" \times 7.04" \times 0.125"

** パー寸法: 0.5" \times 8.04" \times 0.125"

アイゾット衝断(ft-lb/in)

ノッチ無し	4.1	4.3	4.4	4.5	4.4	3.8
HDT (F@264psi)	240	---	245	250	245	240
比重	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20
収縮(インチ/インチ)	0.0010	0.0001	0.0001	0.0001	0.0000	0.0000

上で述べた全ての特許は、本明細書中に参考文献として取り入れられている。

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		International Classification No.	
According to International Patent Classification (IPC) or to any former Classification System (IPC)			
Int.Cl. 5 COB13/04; 6.7,14,5,513 COB17/D6COBK7/14COBK7/04		COB15/02; COB17/12; //COB13/04,7,20	
B. FIELDS SEARCHED			
Classification System		Classification System	
Int.Cl. 5		COBK ; COBL	
<p>Classification according to the International Classification to the extent that such Classification is included in the Fields Search</p>			
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT*			
Category*	Character of Document, if any indication, where appropriate, of the relevant passages if		Reference to Other No. if
A	<p>EP, A.O. 432 641 (GENERAL ELECTRIC) 19 June 1991 see page 3, line 5 - line 55 see page 5, line 28 - line 29 see page 8: examples see claims 1-15,20</p>		1-5, 9-11,24
P.A	<p>DATABASE WPIL Week 9151, Deryent Publications Ltd., London, GB; AN 91-372744 & JP.A.3 250 047 (NIPPON G E PLAS KA) 7 November 1991 see abstract</p>		1-6
A	<p>WO, A. 9 014 385 (GENERAL ELECTRIC) 20 November 1990 see claims 1-12,16,17</p>		1-11
<p>* Special categories of cited documents: 1-20</p> <p>"A" American: Referring the general state of the art which is not considered to be prior art for the purposes of the patent application.</p> <p>"B" British: Referring the general state of the art which is not considered to be prior art for the purposes of the patent application.</p> <p>"C" Canadian: Referring the general state of the art which is not considered to be prior art for the purposes of the patent application.</p> <p>"D" Dutch: Referring the general state of the art which is not considered to be prior art for the purposes of the patent application.</p> <p>"E" European: Referring the general state of the art which is not considered to be prior art for the purposes of the patent application.</p> <p>"F" French: Referring the general state of the art which is not considered to be prior art for the purposes of the patent application.</p> <p>"G" German: Referring the general state of the art which is not considered to be prior art for the purposes of the patent application.</p> <p>"H" Italian: Referring the general state of the art which is not considered to be prior art for the purposes of the patent application.</p> <p>"J" Japanese: Referring the general state of the art which is not considered to be prior art for the purposes of the patent application.</p> <p>"K" Korean: Referring the general state of the art which is not considered to be prior art for the purposes of the patent application.</p> <p>"L" Luxembourg: Referring the general state of the art which is not considered to be prior art for the purposes of the patent application.</p> <p>"M" Malaysian: Referring the general state of the art which is not considered to be prior art for the purposes of the patent application.</p> <p>"N" New Zealand: Referring the general state of the art which is not considered to be prior art for the purposes of the patent application.</p> <p>"O" Norwegian: Referring the general state of the art which is not considered to be prior art for the purposes of the patent application.</p> <p>"P" Other: Referring the general state of the art which is not considered to be prior art for the purposes of the patent application.</p> <p>"Q" Other: Referring the general state of the art which is not considered to be prior art for the purposes of the patent application.</p> <p>"R" Other: Referring the general state of the art which is not considered to be prior art for the purposes of the patent application.</p> <p>"S" Other: Referring the general state of the art which is not considered to be prior art for the purposes of the patent application.</p> <p>"T" Other: Referring the general state of the art which is not considered to be prior art for the purposes of the patent application.</p> <p>"U" Other: Referring the general state of the art which is not considered to be prior art for the purposes of the patent application.</p> <p>"V" Other: Referring the general state of the art which is not considered to be prior art for the purposes of the patent application.</p> <p>"W" Other: Referring the general state of the art which is not considered to be prior art for the purposes of the patent application.</p> <p>"X" Other: Referring the general state of the art which is not considered to be prior art for the purposes of the patent application.</p> <p>"Y" Other: Referring the general state of the art which is not considered to be prior art for the purposes of the patent application.</p> <p>"Z" Other: Referring the general state of the art which is not considered to be prior art for the purposes of the patent application.</p>			
<p>PP. CERTIFICATION</p> <p>Date of the Annual Certificate of the International Search: 17 NOVEMBER 1992</p> <p>Date of Meeting of the International Search Report: 25. 11. 92</p> <p>International Searching authority: EUROPEAN PATENT OFFICE</p> <p>Signatures of authorized Officer: ENGEL S.L. H. Engel</p>			

US 9206597
SA 63465

The above lists the principal family documents relating to the subject documents cited in the above-mentioned international search report. The numbers are as recorded in the European Patent Office EDP file on The European Patent Office is in a pay limit for those particulars which are merely given for the purpose of information. 17/11/92

Patent Number (omit to search report)	Publication date	Patent Family (omitted)	Publication date
EP-A-0412641	19-08-91	JP-A-	11-10-91
WO-A-9014286	29-11-90	US-A-	28-05-91
		AU-A-	18-12-90

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ³	識別記号	序内整理番号	F I
C 0 8 J 9/06	C E Z	9268-4 F	
C 0 8 K 3/04		7242-4 J	
3/40		7242-4 J	
5/5317		7242-4 J	
7/06		7242-4 J	
7/14		7242-4 J	
C 0 8 L 25/00	L E D	9166-4 J	
85/02	L S B	7308-4 J	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.